

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-194744

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/76

(21)Application number : 2000-003251 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.2000 (72)Inventor : KARINO YUKIO

## (54) HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable image recording material excellent in water resistance after development and having good performance by water-based coating less liable to adversely affect the environment.

SOLUTION: The heat developable image recording material has at least one organic silver salt layer containing at least one non-photosensitive silver salt of an organic acid, a reducing agent for the silver salt and a binder on one face of the support and has an outermost protective layer containing a polymer latex having 20 to <70° C glass transition temperature on the organic silver salt layer coated face or at least one face opposite to the organic silver salt layer coated face with respect to the support. The outermost protective layer becomes a water resistant protective layer simultaneously with heat development.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-194744

(P2001-194744A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-3251 (P2000-3251)

(22) 出願日 平成12年1月12日 (2000.1.12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鷹野 幸生

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB25 AB28 BA00

BA13 BA14 BA46 BA48 BB00

BB15 BB20 BC00 BC01 CB00

CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 現像後に耐水性の優れた熱現像画像記録材料であり、環境への悪影響の少ない水系塗布により、良好な性能を有する熱現像画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、ガラス転移温度が20℃以上70℃未満のポリマーラテックスを含有する最外保護層を有し、該最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層となることを特徴とする熱現像画像記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一

方面に、ガラス転移温度が20℃以上70℃未満のポリマーラテックスを含有する最外保護層を有し、該最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層となることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項2】 前記最外保護層が水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含むことを特徴とする請求項1に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項3】 前記ポリマーラテックスが前記最外保護層の総バインダー量に対して65～94重量%含まれることを特徴とする請求項2に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項4】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一

方面に、水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含む最外保護層を有し、該ポリマーラテックスが最外保護層の総バインダー量に対して65～94重量%含まれることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項5】 前記ポリマーラテックスのガラス転移温度が20℃以上70℃未満であることを特徴とする請求項4に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項6】 前記最外保護層が形成されている面が、前記有機酸銀塗布面側であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項7】 前記有機酸銀層と前記最外保護層とを同時重層塗布することにより形成されることを特徴とする請求項6に記載の熱現像画像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明の属する技術分野】本発明は熱現像画像記録材料に関する。本発明の熱現像画像記録材料は、現像後の耐水性が優れており、環境への悪影響が少ない水系塗布により容易に製造しうるものである。

## 【0002】

【従来の技術】支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。近年、写真製版分野においては環境保全や省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれるようになっている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させる

ことができ、かつ高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の熱現像感光材料に関する技術開発が必要とされている。このような熱現像感光材料によれば、溶液系処理化学薬品を必要としない、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することが可能になる。

【0003】画像形成材料の中でも、医療用画像は微細な描写が要求されるため、鮮鋭性、粒状性に優れた高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】熱現像により画像を形成する方法は、例えば、米国特許第3,152,904号明細書、同3,457,075号明細書、およびD. クロスタボーア (Klosterboer) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年) に記載されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な非感光性の銀塩 (例えば有機酸銀)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。感光材料は常温で安定であるが、露光後に高温 (例えば80℃以上) に加熱したときに、還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。米国特許第2,910,377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0005】従来から知られている熱現像感光材料は、ケトン類などの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより画像形成層を形成しているものが多い。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程で人体へ悪影響が及ぶだけでなく、環境問題を引き起こす要因となる。加えて、溶剤の回収のためのコストが非常に高くなり、さらに、多層同時重層塗布などによる製造の効率化がしにくく、コスト上も不利である。そこで、水を溶媒とする塗布液を用いて画像形成層を形成する方法が提案されている。

【0006】しかしながら、水系塗布を用いた特開平1

1-119375号公報などに記載のゼラチンを表面保護層に用いた熱現像画像記録材料においては、熱現像後の耐水性が十分ではない。また特開平11-282123号公報などに記載のポリマーラテックスを主成分とした表面保護層を有する熱現像画像記録材料においては、熱現像後の耐水性は良好であるが、高速同時重層塗布した場合の塗布面状が十分でなく、改善が要望されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする第一の課題は、現像後に耐水性の優れた熱現像画像記録材料を提供することにある。さらに第二の課題は、環境への悪影響の少ない水系塗布により、良好な性能を有する熱現像画像記録材料を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の材料を特定の割合で含む保護層を表面に形成することにより所期の効果を有する優れた熱現像画像記録材料を得ることができることを見出し、本発明を提供するに至った。すなわち本発明は、支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、ガラス転移温度が20℃以上70℃未満のポリマーラテックスを含有する最外保護層を有し、該最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層となることを特徴とする熱現像画像記録材料を提供する。この熱現像画像記録材料は、最外保護層が水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含むことが好ましい。また、ポリマーラテックスは最外保護層の総バインダー量に対して65～94重量%含まれることが好ましい。本発明はまた、支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含む最外保護層を有し、該ポリマーラテックスが最外保護層の総バインダー量に対して65～94重量%含まれることを特徴とする熱現像画像記録材料も提供する。この熱現像画像記録材料は、ポリマーラテックスのガラス転移温度が20℃以上70℃未満であることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料は、最外保護層が形成されている面が有機酸銀塗布面側であることが好ましい。このとき、有機酸銀層と前記最外保護層とを同時重層塗布することにより形成されることが好ましい。なお、本明細書に置いて、「～」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含

む範囲である。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像画像記録材料について詳細に説明する。本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方面上に、非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を有する。本発明の熱現像画像記録材料は、前記有機酸銀層が感熱記録層となる感熱記録材料と、有機酸銀層がさらに感光性ハロゲン化銀を含み感光層となる熱現像感光材料とを含む。

【0010】本発明の熱現像画像記録材料は、片面または両面に、熱現像によって耐水性が向上する最外保護層を有することを特徴とする。最外保護層は、具体的には、水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含むものである。最外保護層に含まれるポリマーラテックスはガラス転移温度が20℃以上70℃未満であり、かつ該ポリマーラテックスの含有量は最外保護層の総バインダー量の65～94重量%である。このような条件を満たす最外保護層を形成することにより、熱現像により耐水性が向上し、ブロッキング性が優れた熱現像画像記録材料を提供することができる。

【0011】最外保護層の耐水性は、熱現像画像記録材料の表面に水を滴らし、25℃で1分放置した後の記録材料の厚さの増加分、すなわち膨潤量で評価することができる。ここでは、膨潤量が小さいほど耐水性が良いことを示す。本明細書において「最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層になる」とは、この膨潤量が熱現像前よりも熱現像後の方が小さくて、熱現像後の膨潤量が2μm以下であることをいう。熱現像後の膨潤量は、より好ましくは1.5μm以下であり、さらに好ましくは1μm以下である。

【0012】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層に用いる水溶性ポリマーとしては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルアミド、水溶性(メタ)アクリルポリマー、水溶性糖類ポリマーなどを用いることができ、好ましくは、PVA、水溶性糖類ポリマーが用いられる。PVAとしては、けん化度80～99%、重合度200～5000の、通常の市販PVA、種々の変性ポリビニルアルコール(アルキル変性PVA、アニオン変性PVA、シラン変性PVA、チオール変性PVA、疎水基変性PVA等)などを用いることができる。水溶性糖類ポリマーとしては、水溶性でんぷん、デキストラン、ベクチン、寒天、マンナン、ゼラチン、カラギナン、ブルラン、アルギン酸、水溶性セルロース誘導体(メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース)などを用いることができる。本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層において、水溶性ポリマーの含有量は最外保護層の総バインダー量の6～35重量%であることが好ましく、より好ましくは10

～30重量%である。

【0013】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層に用いるポリマーラテックスとしては、例えば、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなどを挙げることができる。

【0014】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層に用いるポリマーラテックスは、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が20℃以上70℃未満であることが好ましく、より好ましくは20℃以上60℃未満である。ポリマーラテックスのT<sub>g</sub>が低すぎると、重ねて保存したときに接着故障を起こしやすく、またT<sub>g</sub>が高すぎると、熱現像後においても耐水性が発現されにくい傾向がある。

【0015】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層において、ポリマーラテックスの含有量は最外保護層の総バインダーの65～94重量%であることが好ましく、より好ましくは70～90重量%である。ポリマーラテックスの含有量が大きいくほど耐水性の発現には好ましいが、含有量が大きすぎると、乾燥の過程で表面の皮張りが起きやすく、レチ、しわ、ひび割れなどの塗布故障が発生し、塗布液粘度の調節もしにくくなる傾向がある。一方、ポリマーラテックスの含有量が小さすぎると、熱現像後においても耐水性が発現しにくい傾向がある。

【0016】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層において、水溶性ポリマーおよびポリマーラテックスの塗布量は、両者の合計で、最外保護層当たり0.3～4.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.3～2.0g/m<sup>2</sup>である。

【0017】保護層は必要に応じて2層以上にすることができる。例えば、保護層を2層にし、有機酸銀層に近い側に、水溶性ポリマー乳化分散物および／または疎水性ポリマーラテックスを添加した塗布液から形成された層を設けることにより、密着を改良することができる。また、有機酸銀層に近い側の層の塗布液のpHを下げ、表面側の層の塗布液のpHを3.8よりも高くすることで、画質性能と製造適性の両立をはかることができるなど、現像に関与する添加剤、膜面pH調節剤、帯電調整剤、紫外線吸収剤、滑り剤や、硬膜剤の添加層を選ぶことにより、塗布性、製造適性と画質性能とが両立できるように設計することができる。

【0018】本発明において、最外保護層には、耐プロッキング性や搬送性改良のためにマツト剤を添加するこ

とができる。なお、最外保護層として機能する層、または外表面に近い層に添加することもできる。マツト剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0126～0127に記載されている。マツト剤の使用量は記録材料1m<sup>2</sup>当たり、1～400mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは5～300mg/m<sup>2</sup>である。有機酸銀層側のマツト度は星屑故障が生じなければいかなるようでも良いが、ベック平滑度が30～2000秒であることが好ましく、より好ましくは40～1500秒である。バック面のマツト度は、ベック平滑度が10～1200秒であることが好ましく、より好ましくは20～800秒であり、さらに好ましくは40～500秒である。

【0019】本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号0128～0130に記載されている。

【0020】本発明に用いられる非感光性有機酸銀は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機酸銀は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機酸銀については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開EP0803763A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機酸銀の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。有機酸銀は所望の量で使用できるが、銀量として0.1～5g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1～3g/m<sup>2</sup>である。

【0021】本発明に用いられる非感光性有機酸銀の形状は特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機酸銀が好ましい。本明細書において、りん片状の有機酸銀とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、x(平均)≥1.5の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは30≥x(平均)≥1.5、より好ましくは20≥x(平均)≥2.0である。ちなみに針状とは1≤x(平均)<1.5である。

【0022】りん片状粒子において、aはbとcを辺と

10

20

30

40

50

する面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができ、 $a$ の平均は $0.01 \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。 $c/b$ の平均は、好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0023】有機酸銀の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより求められる。平均粒子サイズは $0.05 \sim 10.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。

【0024】非感光性有機酸銀の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは、短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が、好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下の場合である。単分散性を測定する別の方法として、有機酸銀の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。

【0025】本発明に用いられる非感光性有機酸銀は、上記に例示した有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と、硝酸銀などの水溶性銀塩とを反応させることによって調製される。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸をアルカリ処理することによって得られる。有機酸銀の調製は、任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に水溶性銀塩水溶液を徐々にまたは急激に添加する方法、水溶性銀塩水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にまたは急激に添加する方法、予め調製した水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0026】水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は、調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のため、任意の濃度のものを用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法で添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または

懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、水溶性銀塩水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、水溶性銀塩水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0～50容量%が好ましく、0～25容量%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように、反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0027】添加される水溶性銀塩水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は、有機酸銀の要求される特性によりpHを調製することができる。pH調製のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズを制御するため、反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される水溶性銀塩水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調製することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

【0028】本発明に用いられる非感光性有機酸銀は、第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールは総炭素数15以下のものが好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられる。第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

【0029】本発明において好ましいりん片状の有機酸銀は、水溶性銀塩、好ましくは硝酸銀の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を添加する工程を含む）際に、反応容器内の液と添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液との温度差を、20～85℃として製造されることが好ましく、より好ましくは30～80℃として製造される。この場合、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。反応容器に添加する際の水溶性銀塩の水溶液の温度は、0～50℃が好ましく、5～30℃がより好ましく、水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、5～15℃が最も好ましい。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度は、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化を避ける目的で、50～90℃が好ましく、より好ましくは60～85℃であり、さらに好ましくは65～85

℃である。また、反応温度を上記範囲内に一定にコントロールすることが好ましい。

【0030】このような温度差を有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を添加する間維持することによって、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度が好ましく制御され、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。同時に熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料としての性能をより向上させることができる。

【0031】反応容器内の液は、好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩水溶液であり、水溶性銀塩水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液とをはじめて同時に添加する場合は、水または水と第3アルコールとの混合溶媒である。水溶性銀塩水溶液を先行して入れる場合に、水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ反応容器内に入れておいてもよい。

【0032】水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液中の水溶性銀塩濃度は、 $0.03 \sim 6.5 \text{ mol/l}$ が好ましく、より好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/l}$ である。水溶液のpHは2～6が好ましく、より好ましくはpH3.5～6である。水溶性銀塩の水溶液には、炭素数4～6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合の含有量は、水溶性銀塩水溶液の全体積に対して70容量%以下であり、好ましくは50容量%以下である。

【0033】有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kである。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の等量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の残存有機酸量は、全有機酸1molに対し3～50mol%であり、好ましくは3～30mol%である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。

【0034】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液は、液の均一性を得るため、炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶媒を溶媒とすることが好ましい。炭素数がこれを越えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀形成時に弊害を生じるため先に述べたように好ましくない。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、3～70容量%であり、好ましくは5～50容量%である。

【0035】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水

溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、7～50重量%であり、好ましくは7～45重量%であり、さらに好ましくは10～40重量%である。

【0036】水溶性銀塩の水溶液、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、または反応容器内の液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式

(1)の化合物、特開昭62-150240号公報等に記載の水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報等に記載の無機過酸化物、特開昭51-78319号公報等に記載のイオウ化合物、特開昭57-643号公報等に記載のジスルフィド化合物、および過酸化水素などを添加することができる。

【0037】本発明に好ましく用いられる有機酸銀塩は、水溶性銀塩の水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液をシングル添加する方法か、または、水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を、反応容器に同時に添加する時期が存在する方法（同時添加法）によって製造される。本発明においては、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加する方法が好ましい。その場合、総添加量の30容量%以上を同時に添加することが好ましく、より好ましくは50～75容量%を同時に添加する。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の水溶液を先行させる方が好ましい。

【0038】いずれの場合においても、反応容器中の液（先行して添加された水溶性銀塩の水溶液、または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、あらかじめ反応容器中に入れられている溶媒）の温度は、好ましくは5～75℃、より好ましくは5～60℃、最も好ましくは10～50℃である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0039】有機酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、または反応液には、水性媒体に可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の有機酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【0040】非感光性有機酸銀の調製においては、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは $300 \mu\text{S/cm}$ 以下、より好ま

しくは $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。

【0041】熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機酸銀塩の水分散物を得、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20重量%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。有機酸銀を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することができる。

【0042】非感光性有機酸銀の分散時に感光性銀塩が共存すると、カブリが上昇し感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことが好ましい。本発明において、非感光性有機酸銀の水分散液中の感光性銀塩量は、有機酸銀塩 $1\text{mol}$ に対し0.1 $\text{mol}\%$ 以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。高 $\text{S}/\text{N}$ で、粒子サイズが小さく、凝集のない均一な有機酸銀固体分散物を得るためには、画像形成媒体である有機酸銀粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには有機酸銀および分散剤水溶液からなる水分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。

【0043】上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の進歩 第24集」（社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、楨書店、p184～185）、特開昭59-49832号公報、米国特許第4,533,254号明細書、特開平8-137044号公報、同8-238848号公報、同2-261525号公報、同1-94933号公報等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0044】高圧ホモジナイザーについては、一般には（a）分散質が狭間隙（ $75\mu\text{m}$ ～ $350\mu\text{m}$ 程度）を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、（b）高圧化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下

によるキャビテーション力をさらに強くし、均一で効率の良い分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザーのY型チャンバー、特開平8-103642号公報に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には $100\sim600\text{kg}/\text{cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}$ ～ $30\text{m}/\text{秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダイザー、みづほ工業（株）製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業（株）製のナノマイザー等が挙げられる。特開平8-238848号公報、同8-103642号公報、米国特許第4,533,254号明細書にも記載されている。

【0045】非感光性有機酸銀は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が $200\sim600\text{m}/\text{秒}$ 、圧力降下時の差圧が $900\sim3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは流速 $300\sim600\text{m}/\text{秒}$ 、圧力降下時の差圧 $1500\sim3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲である。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は1～10回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で1～3回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、 $90^\circ\text{C}$ を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により $5^\circ\text{C}$ ～ $90^\circ\text{C}$ の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは $5^\circ\text{C}$ ～ $80^\circ\text{C}$ の範囲、特に $5^\circ\text{C}$ ～ $65^\circ\text{C}$ の範囲に保たれていることが好ましい。特に、 $1500\sim3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲の高圧での分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、 $20^\circ\text{C}$ の井水や冷凍機で処理した $5\sim10^\circ\text{C}$ の冷水、また、必要に応じて $-30^\circ\text{C}$ のエチ



レングリコール／水等の冷媒を使用することができる。

【0046】非感光性有機酸銀を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号公報、国際公開WO88/04794号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号公報に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0047】分散助剤は、分散前に有機酸銀の粉末またはウェットケーキ状態の有機酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのが一般的な方法であるが、予め有機酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機酸銀粉末またはウェットケーキとしてもよい。分散前後または分散中に適当なpH調製剤によりpHコントロールしてもよい。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0048】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。有機酸銀の調製法で調製された有機酸銀は、水溶媒中で分散された後、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液として供給されることが好ましい。

【0049】分散操作に先だって、原料液は、粗分散（予備分散）される。粗分散する手段としては公知の分散手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ピーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有

機溶媒を使用してもよく、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0050】本発明において、感光性銀塩を用いる場合、感光性銀塩水溶液は、有機酸銀が微細分散された後に混合され、感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像画像記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像画像記録材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機酸銀の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0051】上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機酸銀に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0052】本発明において好ましく用いられる有機酸銀固体微粒子分散物は、少なくとも有機酸銀と水から成るものである。有機酸銀と水との割合は特に限定されるものではないが、有機酸銀の全体に占める割合は5～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機酸銀に対して1～30重量%、特に3～15重量%の範囲が好ましい。

【0053】本発明において有機酸銀水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機酸銀と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機酸銀に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、さらに3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機酸銀水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0054】本発明の熱現像画像記録材料は、有機酸銀層中に有機酸銀の還元剤を含む。有機酸銀のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。還元剤の具体例は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。本発明においては特にビスフェノール類還元剤、例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン)が好ましい。還元剤の添加量は0.01～5.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～3.0g/m<sup>2</sup>であることが

より好ましく、有機酸銀層を有する面の銀 1 モルに対しては 5～50% モル含まれることが好ましく、10～40% モル% 含まれることがさらに好ましい。

【0055】還元剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有させ、熱現像画像記録材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0056】本発明の熱現像画像記録材料の有機酸銀層に用いられるバインダーとしては、水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックス、乳化分散したもの、ミセル分散したもの、ポリマー分子、特に分子中に親水性部位を持ったポリマー分子が分子状態で分散しているものなどがあり、いずれも好ましいが、特にポリマーラテックスが好ましい。

【0057】本発明に用いられるバインダーの好ましい例として、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂（例えば SBR 樹脂）、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーが挙げられる。ポリマーとしては、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよく、また、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で 5000～10000000 であり、好ましくは 10000～2000000 である。分子量が小さすぎるものは有機酸銀層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0058】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は重量%、分子量は数平均分子量である。

P-1; -MMA (70) -EA (27) -MAA

(3) -のラテックス (分子量 37000)

P-2; -MMA (70) -2EHA (20) -St

(5) -AA (5) -のラテックス (分子量 40000)

P-3; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -のラテックス (分子量 45000)

P-4; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -のラテックス (分子量 60000)

P-5; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (分子量 120000)

P-6; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (分子量 108000)

P-7; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテックス (分子量 150000)

P-8; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテックス (分子量 280000)

P-9; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量 80000)

P-10; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量 67000)

P-11; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量 12000)

P-12; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) -のラテックス (分子量 130000)

P-13; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) -のラテックス (分子量 33000)

【0059】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。

MMA; メチルメタクリレート、EA; エチルアクリレート、MAA; メタクリル酸、2EHA; 2エチルヘキシルアクリレート、St; スチレン、Bu; ブタジエン、AA; アクリル酸、DVB; ジビニルベンゼン、VC; 塩化ビニル、AN; アクリロニトリル、VDC; 塩化ビニリデン、Et; エチレン、IA; イタコン酸。

【0060】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアン A-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼ

オン（株）製）など、塩化ビニル樹脂の例としては、G 351、G 576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L 502、L 513

（以上旭化成工業（株）製）など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパール S 120、SA 100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。

【0061】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。本発明にバインダーとして用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0062】有機酸銀層のバインダーの量は、0.2~30g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは1~15g/m<sup>2</sup>である。有機酸銀層のバインダー/有機酸銀の重量比は1/10~10/1であることが好ましく、より好ましくは1/5~4/1である。有機酸銀層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層であり、この場合の、バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5であることが好ましく、より好ましくは200~10である。

【0063】本発明の熱現像画像記録材料においては、有機酸銀含有層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機酸銀含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能で、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2重量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0064】ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水、または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0065】また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25℃相対湿度60%における平衡含水率 =  $\{(W1 - W0) / W0\} \times 100$  (重量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。本発明に用いられるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.01~1.5重量%、さらに好ましくは0.02~1重量%である。

【0066】本発明において、有機酸銀層は、水を30重量%以上含む水系溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）を用いた塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。塗布液の水系溶媒の水含有率は、50重量%以上が好ましく、より好ましくは70重量%以上である。水系溶媒の水以外の成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いることができる。好ましい溶媒組成の例としては、水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などが挙げられる（数値は重量%を表す）。

【0067】本発明の熱現像画像記録材料は、感光性ハロゲン化銀を含有することが好ましい。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0068】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化

合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機酸銀と混合する方法を用いる。

【0069】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.12\mu\text{m}$ である。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0070】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い $\{100\}$ 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。ミラー指数 $\{100\}$ 面の比率は増感色素の吸着における $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0071】感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として、好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1\times 10^{-9}$ モル～ $1\times 10^{-3}$ モルの範囲である。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報の段落番号0018～0024に記載されている。

【0072】本発明においては、その中でもハロゲン化銀粒子中にイリジウム化合物を含有させることが好ましい。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキサトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、Na

Br等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりに、ハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1\times 10^{-8}$ モル～ $1\times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1\times 10^{-7}$ モル～ $5\times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。

【0073】さらにハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、脱塩法、化学増感法については、特開平11-84574号公報の段落番号0046～0050、特開平11-65021号公報の段落番号0025～0031に記載されている。

【0074】本発明の熱現像画像記録材料に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0075】感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像画像記録材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量で示して、 $0.03\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.05\sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$ であり、さらに好ましくは $0.1\sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$ である。また、有機酸銀1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀 $0.01\sim 0.5$ モルが好ましく、より好ましくは $0.02\sim 0.3$ モルであり、さらに好ましくは $0.03\sim 0.25$ モルである。

【0076】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機酸銀の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機酸銀を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機酸銀の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機酸銀を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0077】本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平

均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や、N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0078】本発明の熱現像画像記録材料の有機酸銀層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機酸銀層の全バインダーの30重量%以下が好ましく、より好ましくは20重量%以下である。

【0079】本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同公報の段落番号0133に記載されている。

【0080】本発明の有機酸銀層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊)77~87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0081】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の最外保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0082】本発明に適用できる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素および添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化

合物、欧州特許公開第0803764A1号の第19頁第38行~第20頁第35行に記載されている。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

【0083】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20頁第57行~第21頁第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111~0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物(具体的にはトリプロモメチルナフチルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン等)が好ましい。

【0084】カブリ防止剤を熱現像画像記録材料に含有させる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(II)塩、同公報の段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。

【0085】本発明の熱現像画像記録材料は、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報の記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報に記載の化合物、特開昭60-153039号公報に記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては有機酸銀層を有する面の層に添加することが好ましく、有機酸銀層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機酸銀層に添加する場合は有機酸銀調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが、有機酸銀調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 2$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5$ モルがさらに好ましい。

【0086】本発明においては、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有

させることができる。具体例は、特開平10-62899号公報の段落番号0067~0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20頁第36~56行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0087】本発明では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054~0055、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第21頁第23~48行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)；フタラジン類とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。色調剤は、有機酸銀層側の最外保護層やその下の層、有機酸銀層等に含有させることができる。

【0088】本発明の有機酸銀層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同公報段落番号0118、特願平11-91652号公報記載の一般式(III)~(V)の化合物(具体的化合物：化21~化24)、硬調化促進剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0102に記載されている。

【0089】本発明において、有機酸銀層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報に詳細に記載されている。好ましい染料および顔料としては、アントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C. I. Pigment Blue 60など)、フタロシアニン顔料(C. I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C. I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルーなど)が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、

溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に記録材料1m<sup>2</sup>当たり1μg~1gの範囲で用いることが好ましい。

【0090】本発明においてはアンチハレーション層を有機酸銀層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124に記載されている。本発明では熱現像画像記録材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることができる。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる最外保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と最外保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0091】消色染料と塩基プレカーサーを用いる場合には、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像画像記録材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4,199,363号、西独特許公開第25141274号公報、同2541230号公報、欧州特許公開EP029104号公報および特昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/00723号公報に記載がある。

【0092】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1g/m<sup>2</sup>程度であり、特に好ましくは、0.01~0.2g/m<sup>2</sup>程度である。なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0093】本発明の熱現像画像記録材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0094】本発明に適用できる支持体については、特開平11-65021号公報段落番号0134、帯電防止または導電層については同公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同公報段落番号0136に記載されている。支持体が透明である場合は、青色染料（例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体の下塗り技術については特開平11-84574号公報、同10-186565号公報等に記載されている。また、帯電防止層若しくは下塗りについては、特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報等の技術を適用することもできる。

【0095】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機酸銀、現像剤およびバインダー、ならびにハロゲン化銀、色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1有機酸銀層（通常は支持体に隣接した層）中に有機酸銀およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一有機酸銀層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各有機酸銀層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各有機酸銀層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0096】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0097】本発明の有機酸銀層塗布液の調製温度は25~65℃が好ましく、より好ましくは30~60℃であり、さらに好ましくは30~55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の有機酸銀層塗布液の温度

を、30~65℃に維持することが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機酸銀が混合されていることが好ましい。

【0098】本発明における有機酸銀含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機酸銀含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は、剪断速度 $0.1\text{ S}^{-1}$ における粘度が $300\sim100$ ,  $000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、より好ましくは $400\sim20$ ,  $000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。また、剪断速度 $1000\text{ S}^{-1}$ においては $1\sim200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、より好ましくは $5\sim80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0099】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており、高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0100】本発明の熱現像画像記録材料の作製において、各層の塗布液はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN&HALL社刊、1997年）399頁~536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b, 1に記載されている。また、所望により同書399頁~536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号公報に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明においては、有機酸銀層と有機酸銀層塗布面側の最外保護層を同時重層塗布することが好ましい。

【0101】本発明の熱現像画像記録材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764

A1号公報、同883022A1号公報、国際公開WO 98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号〜同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号〜同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号〜同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

【0102】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80〜250℃であり、さらに好ましくは100〜140℃である。現像時間としては1〜180秒が好ましく、10〜90秒がさらに好ましく、10〜40秒が特に好ましい。

【0103】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは、特願平9-229684号明細書、同10-177610号明細書に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像画像記録材料を熱現像部で加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像画像記録材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2〜6段に分けて先端部については1〜10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像画像記録材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像画像記録材料が加熱されることでの熱現像画像記録材料の支持体形状の変化を押

さえることもできる。

【0104】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar<sup>+</sup>、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤〜赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0105】レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報の段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものがさらに好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの1/e<sup>2</sup>スポットサイズで30〜200μm程度とすることができる。露光部および熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。

【0106】本発明の熱現像画像記録材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像画像記録材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フィルム(株)製の複製用フィルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フィルム(株)製の返し用フィルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。

【0107】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0108】＜実施例1＞

《下塗り層を有するポリエチレンテレフタレート(PET)支持体の作製》

(1) PET支持体の作製

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従って、固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のポリエチレンテレフタレート(PET)を得た。これをベレット化した後、130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後、T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚さの未延伸フィルムを作製した。これを周速の異なるロールを用いて110℃で3.3倍に縦延伸し、ついでテンターを用いて130℃で



4. 5 倍に横延伸した。この後、240℃で20秒間熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、センターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm<sup>2</sup>で巻きとり、厚さ175μmのロール状のPET支持体を得た。

# 【0109】(2) 表面コロナ処理

ビラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデ

## (3) 下塗層塗布液の作成

### (処方1) 有機酸銀層側下塗り層用

高松油脂(株)製ベスレジンA-515GB(30重量%溶液)	234g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル	
(平均エチレンオキシド数=8.5)10重量%溶液	21.5g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	744ml

# 【0111】

### (処方2) バック面第1層用

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	158g
(固形分40重量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩	
8重量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

# 【0112】

### (処方3) バック面側第2層用

SnO <sub>2</sub> /SbO	
(9/1重量比、平均粒径0.038μm、17重量%分散物)	168g
ゼラチン(10%水溶液)	89.2g
信越化学(株)製メトロゾTC-5(2%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子)	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10ml
NaOH(1%)	6ml
プロキセル(ICI社製)	1ml
蒸留水	721ml

# 【0113】(4) 下塗り層を有するPET支持体の作製

上記(2)で得たコロナ放電を施したPET支持体の片面に、上記(3)で得た下塗層塗布液処方1を、ワイヤーバーで、ウェット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup>になるように塗布し、180℃で5分間乾燥した。次にこの裏面(バック面)に、下塗層塗布液処方2を、ワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、さらにその上(バック面)に、下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥し、下塗り層を有するPET支持体を作製した。

# 【0114】《バック面塗布液の調製》

## (1) ハレーション防止層塗布液の調製

### (1-1) 塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液の調製

ルを用い、上記(1)で得られたPET支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

# 【0110】

塩基ブレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28g、および花王(株)製界面活性剤デモールN、10gを、蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4GallonサンドグライNDERミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

【0115】(1-2) 染料固体微粒子分散液の調製  
シアニン染料化合物13を9.6g、およびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4GallonサンドグライNDERミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して、平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

## 【0116】(1-3) ハレーション防止層塗布液の調製

製

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記(1)で得た塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液70g、上記(2)で得た染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5 $\mu$ m)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

#### 【0117】(2)バック面表面保護層塗布液の調製

##### (2-1)バック面表面保護層塗布液1の調製

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、tert-オクチルフェノキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15]0.15g、 $C_8F_{17}SO_3K$ を32mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$ を64mg、ポリマーラテックスとして、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、および水950mlを混合して、バック面表面保護層塗布液1を得た。

##### 【0118】(2-2)バック面表面保護層塗布液2の調製

ポリビニルアルコールPVA-235(クラレ(株)製)の5重量%水溶液240g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/25/5/2、粒子サイズ70nm、ガラス転移温度57℃)ラテックス22重量%液491g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液を6ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液を6ml、カルナバワックスの10重量%分散物を6.1g、および総量が1160gになるように水を加えて、バック面表面保護層塗布液2を得た。

##### 【0119】(2-3)バック面表面保護層塗布液3の調製

上記(2-2)において、ポリビニルアルコールPVA-235の代わりに、ヒドロキシプロピルセルロースL(日本曹達(株)製)(5重量%水溶液240g)を用

いた以外は同様にして、バック面表面保護層塗布液3を得た。

#### 【0120】《有機酸銀層塗布液1および2の調製》 ＜ハロゲン化銀混合乳剤の調製＞

##### (1)ハロゲン化銀乳剤1の調製

チタンコートしたステンレス製反応壺に、蒸留水1421ml、1重量%臭化カリウム溶液8.0ml、1N硝酸8.2mlおよびフタル化ゼラチン20gを添加し、攪拌しながら、37℃に液温を保った。硝酸銀37.04gを蒸留水で159mlに希釈した溶液Aと、臭化カリウム32.6gを蒸留水で200mlに希釈した溶液Bを準備した。コントロールダブルジェット法で、pAgを8.1に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で1分間かけて添加した。溶液Bはコントロールダブルジェット法で添加した。その後3.5重量%の過酸化水素水溶液を30ml添加し、さらにベンズイミダゾールの3重量%水溶液を36ml添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水で希釈して317.5mlにした溶液A2と、溶液Bに対して銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルの6塩化イリジウム酸3カリウム塩を溶解し、蒸留水で400mlに希釈した溶液B2を用いて、コントロールダブルジェット法で、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液A2を10分間かけて全量添加した。溶液B2はコントロールダブルジェット法で添加した。その後、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールの0.5重量%メタノール溶液を50ml添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加え、1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調製して、ハロゲン化銀分散物を得た。

【0121】得られたハロゲン化銀分散物中の粒子は、平均球相当径0.053 $\mu$ m、球相当径の変動係数18%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法で85%であった。上記分散物を38℃に維持しながら攪拌し、ベンゾイソチアゾリノン0.035g(3.5重量%メタノール溶液で添加)を加え、40分後に分光増感色素Aの固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に升温し、20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して $3 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに2分後にテルル増感剤Bを銀1モル当たり $5 \times 10^{-5}$ モル加えて90分間熟成した。熟成終了間際に、N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.5重量%メタノール溶液5mlを加え、温度を31℃に下げ、フェノキシエタノールの3.5重量%メタノール溶液5ml、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル、および1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカ

ブト-1, 3, 4-トリアゾールを銀1モルに対して  $6.4 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を調製した。

#### 【0122】(2) ハロゲン化銀乳剤2の調製

上記(1)のハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温  $37^{\circ}\text{C}$  を  $50^{\circ}\text{C}$  に変更する以外は同様にして、平均球相当径  $0.08 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数が15%の純臭化銀立方体粒子乳剤を調製した。(1)と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり  $4.5 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は(1)と同様にして、ハロゲン化銀乳剤2を調製した。

#### 【0123】(3) ハロゲン化銀乳剤3の調製

上記(1)のハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温  $37^{\circ}\text{C}$  を  $27^{\circ}\text{C}$  に変更する以外は同様にして、平均球相当径  $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数が20%の純臭化銀立方体粒子乳剤を調製した。(1)と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり  $6 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は(1)と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を調製した。

#### 【0124】(4) ハロゲン化銀混合乳剤の調製

上記(1)~(3)で得た、ハロゲン化銀乳剤1を70重量%、ハロゲン化銀乳剤2を15重量%、ハロゲン化銀乳剤3を15重量%の割合で混合し、ベンゾチアゾリウムヨウダイド1重量%水溶液を銀1モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加し、ハロゲン化銀混合乳剤を調製した。

【0125】<有機酸銀分散物の調製>ヘンケル社製ベヘン酸(製品名E den o r C 22-85R) 87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、 $75^{\circ}\text{C}$  で1時間攪拌して反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml (pH4.0)を用意し  $10^{\circ}\text{C}$  に保温した。蒸留水635mlとtert-ブタノール30mlを入れた反応容器を  $30^{\circ}\text{C}$  に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定で、それぞれ6分21秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は  $30^{\circ}\text{C}$  とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が  $75^{\circ}\text{C}$  になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を

中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0126】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、 $25^{\circ}\text{C}$  に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が  $30 \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで水洗した。こうして有機酸銀を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で  $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径  $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a、b、cは本文の規定)

【0127】乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび、水を添加して全体量を385gとして、ホモミキサーで予備分散した。続いて、予備分散液を、分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクシオンチャンバー使用)の圧力を  $1750 \text{ kg}/\text{cm}^2$  に調節して、三回処理し、有機酸銀(ベヘン酸銀)分散物を調製した。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで  $18^{\circ}\text{C}$  の分散温度に設定した。

【0128】<還元剤の25重量%分散物の調製>1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノール10kg、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20重量%水溶液10kg、および水16kgをよく混合し、スラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径  $0.5 \text{ mm}$  のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)で3時間30分分散した後、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調製し、還元剤の25重量%分散物を得た。分散物中の還元剤粒子は、メジアン径  $0.42 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $2.0 \mu\text{m}$  以下であった。得られた還元剤分散物は、孔径  $10.0 \mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターでろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0129】<メルカプト化合物の10重量%分散物の調製>1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾール5kg、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20重量%水溶液5kg、および水8.3kgをよく混合し、スラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径  $0.5 \text{ mm}$  のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)で6時間分散した後、水を加えてメルカプト化合物

の濃度が10重量%になるように調製し、メルカプト化合物の10重量%分散物を得た。分散物中のメルカプト化合物粒子は、メジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は、孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0130】＜有機ポリハロゲン化合物分散物1の調製＞トリプロモメチルナフチルスルホン5kg、変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20重量%水溶液2.5kg、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213g、および水10kgをよく混合し、スラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）で5時間分散した後、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 $0.2\text{g}$ および水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20重量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物1を得た。分散物中の有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物1は、孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0131】＜有機ポリハロゲン化合物分散物2の調製＞上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1の調製において、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル（4-（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン5kgを用いて同様に分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25重量%となるように調製して、有機ポリハロゲン化合物分散物2を得た。分散物中の有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物2は、上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1と同様にろ過を行い、収納した。

【0132】＜有機ポリハロゲン化合物分散物3の調製＞上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1の調製において、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20重量%MP203水溶液の量を5kgとした以外は同様に分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30重量%となるように調製して、有機ポリハロゲン化合物分散物3を得た。分散物中の有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物3は、上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1と同様にろ過を行い、収納した。また、収納後、使用までは $10^\circ\text{C}$ 以下で保管した。

【0133】＜フタラジン化合物の5重量%溶液の調製＞変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）8kgを水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液3.15kgおよび6-イソプロピルフタラジンの70重量%水溶液14.28kgを添加して、6-イソプロピルフタラジンの5重量%溶液を調製した。

【0134】＜顔料の20重量%分散物の調製＞C. I. Pigment Blue 60を64g、花王（株）製デモールNを6.4g、および水250gをよく混合し、スラリーとした。このスラリーを、平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）で25時間分散し、顔料の20重量%分散物を調製した。得られた分散物中の顔料粒子は、平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0135】＜SBRラテックス1の40重量%水溶液の調製＞下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものを、限外濾過（UF）精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1（ダイセン・メンブレン・システム（株））を用いてイオン伝導度が $1.5\text{mS}/\text{cm}$ になるまで希釈精製し、三洋化成（株）製サンデットーBLを0.22重量%になるよう添加した。さらにNaOHと $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン： $\text{NH}_4^+$ イオン=1:2.3（モル比）になるように添加し、pH8.4に調整して、SBRラテックス1の40重量%水溶液を調製した。

（SBRラテックス：-St（68）-Bu（29）-AA（3）-のラテックス）平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45%、 $25^\circ\text{C}$ 相対湿度60%における平衡含水率0.6重量%、イオン伝導度 $4.2\text{mS}/\text{cm}$ （イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液（40%）を $25^\circ\text{C}$ で測定）、pH8.2

【0136】＜SBRラテックス2の40重量%水溶液の調製＞上記のSBRラテックス1の40重量%水溶液の調製と同様にUF精製し、三洋化成（株）製サンデットーBLを0.22重量%になるよう添加し、SBRラテックス2の40重量%水溶液としてそのまま使用した。pHは7.2であった。

【0137】＜有機酸銀層塗布液1の調製＞上記で得た、ハロゲン化銀混合乳剤10g、有機酸銀分散物103g、還元剤の25重量%分散物25g、メルカプト化合物の10重量%分散物6.2g、有機ポリハロゲン化合物分散物1、2および3を15:1:3（重量比）で混合した混合物を16.3g、フタラジン化合物の5重量%溶液18ml、顔料の20重量%分散物1.1g、SBRラテックス1の40重量%水溶液106g、およびポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）

製)の20重量%水溶液5gをよく混合し、有機酸銀層塗布液1を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液した。

【0138】得られた有機酸銀層塗布液1の粘度は、東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No. 1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。また、レオメトリックスファーマー株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での有機酸銀層塗布液1の粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0139】<有機酸銀層塗布液2の調製>上記の有機酸銀層塗布液1の調製において、SBRラテックス1の40重量%水溶液の代わりにSBRラテックス2の40重量%水溶液(106g)を用い、フタラジン化合物の5重量%溶液の代わりにフタラジン化合物の10重量%メタノール溶液16mlを用いた以外は同様に、有機酸銀層塗布液2を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液した。

【0140】《有機酸銀層側中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10重量%水溶液772g、顔料の20重量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5重量%液226g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20重量%水溶液10.5ml、および水を加えて総量880gとして、中間層塗布液を調製し、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。中間層塗布液の粘度は、B型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0141】《有機酸銀層側表面保護層塗布液1の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2、ガラス転移温度58℃)ラテックス19重量%液116g、フタル酸の10重量%メタノール溶液23ml、4-メチルフタル酸の10重量%水溶液23ml、1N硫酸28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾインチアゾリノン0.1g、および水を加えて総量を750gとして、表面保護層塗布液1を調製した。塗布直前に4重量%クロムみょうばん26mlをスタチックミキサーで混合し、18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液1の粘度は、B型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)

m)で17[mPa・s]であった。

【0142】《有機酸銀層側表面保護層塗布液2の調製》ポリビニルアルコールPVA-217(クラレ(株)製)の10重量%水溶液1200g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液6ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液6ml、フタル酸の16.6g/容量%メタノール溶液52ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒径5.0μm)1.6g、カルナバワックスの10重量%水分散物6.1g、および水を加えて総量を1350gとして、表面保護層塗布液2を調製し、33ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液2の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で108[mPa・s]であった。

【0143】《有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液2の調製において、ポリビニルアルコールPVA-217の代わりにポリビニルアルコールPVA-235(クラレ(株)製)の5重量%水溶液960gを用い、さらにメチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/25/5/2、粒子サイズ70nm、ガラス転移温度57℃)ラテックス22重量%液330gを加え、水を加えて総量を1400gとした以外は同様に、表面保護層塗布液3を調製し、34ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液3の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で96[mPa・s]であった。

【0144】《有機酸銀層側表面保護層塗布液4の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコールPVA-235の5重量%水溶液の量を720gとし、ラテックスの22重量%液の量を382gとし、水を加えて総量を1230gとした以外は同様に、表面保護層塗布液4を調製し、30ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液4の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で125[mPa・s]であった。

【0145】《有機酸銀層側表面保護層塗布液5~7の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコール/ラテックスの比率を2/8、1/9および5/95とした以外は同様に、それぞれ表面保護層塗布液5、6および7を調製し、塗布に供した。表面保護層塗布液5~7の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)でそれぞ

れ140、159および72[mPa・s]であった。

【0146】《有機酸銀層側表面保護層塗布液8の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコールPVA-235の5重量%水溶液の量を240gとし、ポリマーラテックスとしてメチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2、ガラス転移温度58℃)ラテックス19重量%液570gを用い、水を加えて総量を1160gとした以外は同様にして、表面保護層塗布液8を調製し、28ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液8の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で125[mPa・s]であった。

【0147】《有機酸銀層側表面保護層塗布液9~13の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液8の調製において、ラテックスとしてそれぞれ、

表面保護層塗布液9:エチルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比99/1、ガラス転移温度-28℃)ラテックス20重量%液540g;

表面保護層塗布液10:メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比55/40/5、ガラス転移温度23℃)ラテックス20重量%液540g;

表面保護層塗布液11:メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比60/35/5、ガラス転移温度45℃)ラテックス20重量%液540g;

表面保護層塗布液12:メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比75/20/5、ガラス転移温度70℃)ラテックス20重量%液540g;および

表面保護層塗布液13:メチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比95/5、ガラス転移温度105℃)ラテックス20重量%液540gを用いた以外は同様にして、表面保護層塗布液9~13を調製し、同様に送液した。

【0148】《有機酸銀層側表面保護層塗布液14の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコールの代わりにヒドロキシプロピルセルロースL(日本曹達(株)製)の5重量%水溶液240gを用い、水を加えて総量を1160gとした以外は同様にして、表面保護層塗布液14を調製し、28ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

【0149】《有機酸銀層側表面保護層塗布液15の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液14の調製において、フタル酸の16.6g/容量%メタノール溶液の代わりに、フタル酸二アンモニウムの20g/容量%水溶液(52ml)を用いた以外は同様にして、表面保

護層塗布液15を調製し、同様に送液した。

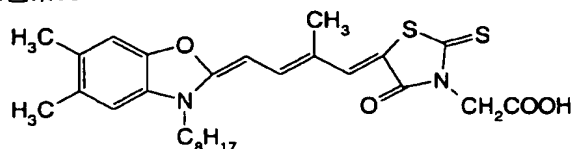
【0150】《有機酸銀層側表面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5重量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%溶液23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径6.4μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、1N硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mg、および水を加えて総量を650gとし、クロムみょうばん4重量%およびフタル酸0.67重量%を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合して、表面保護層第2層塗布液を調製し、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層第2層塗布液の粘度は、B型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で9[mPa・s]であった。

【0151】《熱現像画像記録材料の作製》上記で作製した下塗り層を有するPET支持体のバック面側に、上記で調製したハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>となるように、および表1に示すバック面表面保護層塗布液をバインダー塗布量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥して、ハレーション防止バック層を作製した。バック面と反対面の下塗り層上に、表1に示す通り、有機酸銀層塗布液(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m<sup>2</sup>)、有機酸銀層側中間層塗布液、有機酸銀層側表面保護層第2層塗布液、有機酸銀層側表面保護層塗布液を、この順番で、スライドビード塗布方式で同時重層塗布し、熱現像画像記録材料101~121を作成した。

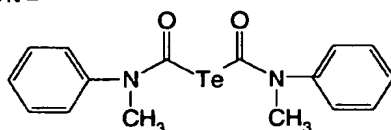
【0152】塗布はスピード160m/分で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14~0.28mmに、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリングおよび温湿度を制御し、さらに塗布直前にイオン風で除電した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンで、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当て、続いて70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃

の乾燥ゾーンを 10 秒間通し、その後 25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は 7 m/秒であった。以下に本実施例で用いた化合物

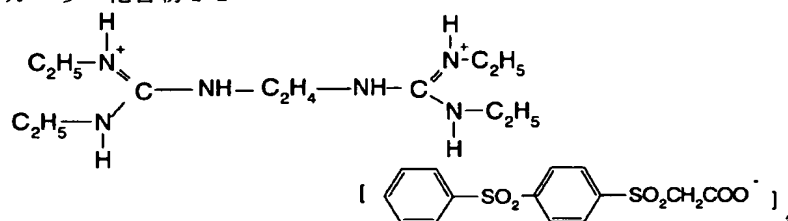
分光増感色素 A



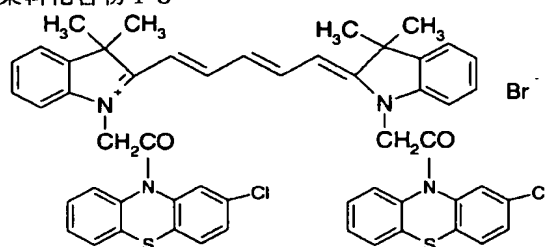
テルル増感剤 B



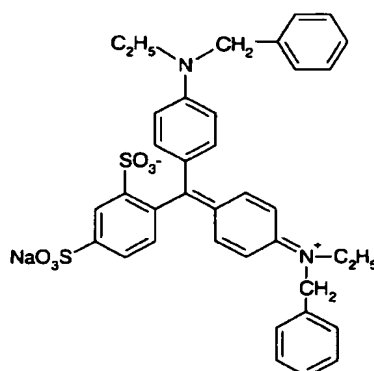
塩基プレカーサー化合物 1 1



シアニン染料化合物 1 3



青色染料化合物 1 4



# 【0154】《評価》

## (1) 面状

上記で作製した熱現像画像記録材料 101～121 の面状を観察した。これらの中で、水溶性ポリマー／ポリマーラテックスの比率が 5/95 である記録材料 107 は、ひび割れが見られ、面状が不良であった。他の記録

の構造を示す。

【0153】

【化1】

材料の面状は良好であった。ポリマーラテックスの比率が高すぎると表面の乾燥が進み、均質な膜を形成できないことがわかる。

## (2) 写真性

熱現像画像記録材料 101～121 を富士メディカルドライレーザーイメージャー FM-DP L (最大 60 m

W (IIB) 出力の 660 nm 半導体レーザー搭載) で露光・熱現像 (約 120℃) した。面状不良の記録材料 107 を除き、いずれも  $D_{min}$  が低く、良好な写真性能を示した。

### 【0155】 (3) 耐水性

熱現像画像記録材料 101～121 について、熱現像前、および熱現像後に水を滴下し、1 分後の厚さを測定した。測定は 25℃で行い、熱現像後は記録材料の最大濃度部分に水を滴下した。水による厚さの増加分を膨潤量とし、結果を表 1 に示す。また、熱現像後、記録材料の表面に水を 0.02 ml たらして、1 分後にティッシュペーパーで軽く擦り拭きして乾燥させ、膜表面のダメージを目視により 5 段階評価した。結果を表 1 に示す。評価は良いほうから；

5：跡がわからない

4：跡がわずかに残る

3：膜に傷がつくが透過光ではほとんど目立たない

2：膜にあきらかな傷がつく

1：膜が剥れる

とした。

【0156】 本発明の熱現像画像記録材料は、熱現像により膨潤量が減少し、耐水性が向上しており、画像形成

後の試料の取り扱い性に優れていることが確認できた。

### 【0157】 (4) 耐ブロッキング性

熱現像画像記録材料 101～121 について、最大濃度部分を 3.5 cm 四方に 2 枚切り出し、25℃相対湿度 80% で 2 時間調湿した後、有機酸銀層面とバック面が合わさるように重ねあわせ、500 g の重しをのせて 50℃で 24 時間放置した。その後、記録材料を剥がして、ブロッキング性を評価した。結果を表 1 に示す。評価は良いほうから；

5：ブロッキング跡もなく剥れる

4：ブロッキングによる光沢ムラはあるが剥れる

3：ブロッキングにより凹凸の剥離故障がある

2：剥がすと膜の破壊がわずかに起こる

1：膜が剥れる

とした。

【0158】 水溶性ポリマーとポリマーラテックスを併用してもラテックスのガラス転移温度が低いとブロッキング故障を起こすのに対して、本発明の熱現像画像記録材料はブロッキングを起こしにくいことがわかる。

### 【0159】

#### 【表 1】



記録材料	バツ保護層				中間層	乳剤層		有機酸銀側保護層第1層				有機酸銀層第2層		備考	耐水性			ブロッキング性																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
	液No.	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス		液No.	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス		水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス		水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス	水溶性 ガラス

【0160】

【発明の効果】本発明の熱現像画像記録材料は、写真性、面状ともに良好であり、耐水性、耐ブロッキング性

などの膜物理性が良好で画像の取り扱い性に優れる。また、本発明の熱現像画像記録材料は、環境に対して悪影響の少ない製造工程で、簡便な処理により得られる。